

CONDUCTIVE COPPER PASTE COMPOSITION**Publication number:** JP9092030**Publication date:** 1997-04-04**Inventor:** KOMIYATANI TOSHIROU**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO**Classification:**

- international: *H05K1/09; C08K3/02; C08K3/08;
C08K3/36; C08L61/04; C08L101/00;
C09D5/24; H01B1/22; H05K1/09;
C08K3/00; C08L61/00; C08L101/00;
C09D5/24; H01B1/22; (IPC1-7): H01B1/22;
C08K3/08; C08K3/36; C08L61/04;
C08L101/00; C09D5/24; H05K1/09*

- European:**Application number:** JP19950244031 19950922**Priority number(s):** JP19950244031 19950922**Report a data error here****Abstract of JP9092030**

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a good conductivity to a through hole part provided in a printed circuit board so as to provide a conductive copper paste composition which resists cracking, void formation, and blistering and thus has high reliability by heating and curing the composition after packing it in the through hole part by screen printing. **SOLUTION:** This conductive copper paste composition comprises copper powders, a thermosetting resin, a polyhydric phenol monomer, an imidazole compound, a reactive rubber elastomer, a molten fine silica, and a solvent. One or two kinds or more of mixed solutions with a boiling point of 140 to 180 deg.C are blended in the paste by 20 to 40 parts by weight, and a resol type phenol resin whose gel time is preferably 60 to 180 seconds at 150 deg.C is used as the thermosetting resin.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-92030

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
C 0 8 K 3/08			C 0 8 K 3/08	
			3/36	
C 0 8 L 61/04	L M S		C 0 8 L 61/04	L M S
101/00	K A B		101/00	K A B
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-244031

(22)出願日 平成7年(1995)9月22日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 小宮谷 壽郎

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性銅ペースト組成物

(57)【要約】

【課題】 プリント回路基板に設けたスルーホール部分にスクリーン印刷で埋め込み後、加熱・硬化することにより、スルーホール部分の良好な導電性を与え、経時変化が極めて少ないこと、特にバインダー樹脂の硬化による粘度上昇と溶剤の揮発速度のバランスを最適化することにより、小径穴内への埋め込み性、低滲み性、低版乾き性等の印刷作業性を向上し、スルーホール内のペーストが造る形状においてクラック、ボイド、フクレがない信頼性の高い導電性銅ペースト組成物を得ること。

【解決手段】 銅粉末、熱硬化性樹脂、多価フェノールモノマー、イミダゾール化合物、反応性ゴムエラストマー、溶融微細シリカ及び溶剤からなる導電性銅ペースト組成物であって、沸点140～180℃の一種または二種以上の混合溶剤がペースト中に20～40重量部配合されており、好ましくはゲルタイムが150℃で60～180秒であるレゾール型フェノール樹脂を熱硬化性樹脂として使用する導電性銅ペースト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅粉末、熱硬化性樹脂、多価フェノールモノマー及び溶剤を必須成分とする導電性銅ペースト組成物であって、溶剤が沸点140～180℃の一種または二種以上の混合溶剤であり、この配合量が銅粉末100重量部に対して20～40重量部であることを特徴とする導電性銅ペースト組成物。

【請求項2】 前記熱硬化性樹脂がレゾール型フェノール樹脂であり、ゲルタイムが150℃で60～180秒である請求項1記載の導電性銅ペースト組成物。

【請求項3】 イミダゾール化合物が配合されている請求項1又は2記載の導電性銅ペースト組成物。

【請求項4】 反応性ゴムエラストマーが配合されている請求項1、2又は3記載の導電性銅ペースト組成物。

【請求項5】 超微粒子シリカが配合されている請求項1、2、3又は4記載の導電性銅ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント回路基板におけるスルーホール部分の信頼性に優れた導電性銅ペースト組成物に関するものであり、更に詳しくは、紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板に設けたスルーホール部分に導電性銅ペースト組成物をスクリーン印刷で埋め込みした後、加熱・硬化することにより、スルーホール部分の良好な導電性を与え、経時変化、特に熱的衝撃に伴うスルーホール部分の導電性不良を起こさない導電性銅ペースト組成物（以下、銅ペーストという）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板のランド部にスルーホールを設け、そこに導電性銀ペースト（以下、銀ペーストという）をスクリーン印刷で埋め込み後、加熱硬化してプリント配線板を製造する方法が最近盛んになってきた。しかし、銀ペーストを使用した場合、特に最近のファインピッチ化されたパターン回路においては銀マイグレーションの問題が多発している。また、銀は導電性には優れるものの高価な金属である。

【0003】 このため、最近これに代わる銅ペーストが注目されてきた。ところが銅は酸化し易く、その酸化物は絶縁体であるために銅の酸化を効果的におさえ、さらには還元作用を持つ物質を配合する必要がある。このような銅の酸化防止策として、例えば特開昭61-3154号公報や特開昭63-286477号公報などが知られている。しかし、銅ペーストの場合は銅粉同士が十分に接触しなければオーミックコンタクトが得られず銀ペーストの代替えには未だ至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 銀ペーストも銅ペース

トもスルーホール用では小径穴内への埋め込み性、低滲み性、低版乾き性等の印刷作業性の他、スルーホール内でペーストが造る形状が信頼性に大きく左右する。これらの性能は溶剤の沸点や蒸気圧およびバインダー樹脂の粘度、硬化速度により影響される。バインダー樹脂の硬化による粘度上昇と溶剤の揮発速度のバランスが重要となる。すなわち、溶剤が揮発する際に樹脂の硬化が速すぎると樹脂の粘度上昇に伴いフクレを生じたり、内部に閉じこめられた溶剤によりボイドが生じたりする。また、樹脂バインダーが硬化する課程において出来るだけ速く揮発すればよいが、低沸点溶剤が多くなると印刷中にスクリーン版の上で溶剤が揮発する、すなわち版乾きが起きる。

【0005】 そこで、溶剤揮発速度と樹脂硬化速度とのバランスを探索したところ、銅ペースト中の全溶剤配合量を20～40重量部とし、沸点が140～180℃にあることが望ましいことが分かり、上記のような課題を克服することができた。また、かかる溶剤と組み合わせるフェノール樹脂としては、ゲルタイムが150℃で60～180秒であるレゾール型フェノール樹脂が好ましいことを見出した。具体的には室温から硬化温度の150℃までの温度上昇を30分間で行い、この30分間で硬化も終了させるに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、銅粉末、熱硬化性樹脂及び溶剤を必須成分とする銅ペーストであって、溶剤が沸点140～180℃の一種または二種以上の混合溶剤であり、かかる溶剤の配合量が銅粉末100重量部に対して20～40重量部であることを特徴とする銅ペーストである。そして、好ましくは、前記熱硬化性樹脂として、ゲルタイムが150℃で60～180秒であるレゾール型フェノール樹脂を使用すると溶剤揮発速度と樹脂硬化速度とのバランスが更に良好となり、特性の優れた銅ペーストを得ることができる。

【0007】 全溶剤配合量が銅粉末に対して20重量部未満であると、小径のスルーホール内に印刷埋め込みするには粘度が高すぎる傾向であり、溶剤揮発による体積収縮量が少なすぎるためにスルーホール内のペースト硬化物の形状成形性が問題となる。40重量部を越えるとスルーホール壁面に薄く硬化成形されるため信頼性が乏しくなる。溶剤の沸点に関しては、140℃以下では印刷時にスクリーン版上で乾きが激しくなり、180℃以上では硬化時に揮発しきれずに回路板の使用時などにフクレを生じたり、硬化物内部でボイドが発生したりする。

【0008】 本発明に用いる熱硬化性樹脂はフェノールとホルムアルデヒドをアルカリ触媒下でメチロール化したいわゆるレゾール型フェノール樹脂が好ましく、ゲルタイムが150℃で60～180秒であることが好ましい。60秒以下であると溶剤が揮発するよりも樹脂の硬

化が速く、フクレを生じることがある。また、180秒以上であると十分に硬化させるために30分以上の加熱が必要であり、実用上好ましくない。

【0009】本発明に用いる銅粉末は市販品をそのまま使用することが可能であり、形状は鱗片状、樹枝状、及び球状などいづれも使用可能であるが、特に樹枝状の電解銅粉が好ましい。

【0010】本発明において、銅粉末の酸化防止のために多価フェノールモノマーを使用する。多価フェノールモノマーとしては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン等がいづれも使用可能であるが、前記目的のためには特にハイドロキノンが好ましい。このハイドロキノンは酸化還元系を形成し、これにより電子伝導を容易にし、且つ酸化還元系から放出される水素が酸化銅を還元することができ、長期の信頼性が得られる。多価フェノールモノマーの配合量は、銅粉100重量部に対して1～100が好ましい。1重量部未満では還元作用が小さく、100重量部を越えて配合してもこれ以上の効果の向上はみられない。

【0011】本発明において好ましく用いられる反応性ゴムエラストマーとしては末端に反応基を有するポリブタジエン系又はポリアクリロニトリルブタジエン系のものの1種以上が使用される。この反応性ゴムエラストマーの末端反応基は、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、水酸基、アミド基など、加熱時にフェノール樹脂と反応しうるものであればよく、特に限定されないが、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基が銅ペーストの性能上好ましいものである。この反応性ゴムエラストマーは銅ペーストとしての信頼性を低下させずに硬化物に可撓性を付与し、耐熱衝撃性の信頼性を大幅に向上することができる。反応性ゴムエラストマーの配合量は0.1～20重量部が好ましい。0.1重量部未満では前記特性の向上が期待できない。20重量部を越えて配合すると半田耐熱性等の耐熱性が低下するようになる。

【0012】本発明において好ましく用いられる超微粒子シリカは銅ペーストにチキソ性を付与するものであ

り、粒子径50nm以下の比表面積50m²/g以上のSiO₂で表される無水シリカであり、表面を疎水処理したものが良い。超微粒子シリカの配合量は銅粉100重量部に対して0.5～3重量部である。0.5重量部より少ないとチキソ性付与の効果が小さく、3重量部より多いと硬化したペーストが脆くなり、密着性の低下、信頼性の低下が生じるようになる。

【0013】銅ペースト組成物の製造法としては各種の方法が適用可能であるが、構成成分を混合後、三本ロールによって混練して得るのが一般的である。また、必要に応じて組成物中に各種酸化防止剤、分散剤、カップリング剤、消泡剤等を添加することは可能である。

【0014】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明する。銅粉末として平均粒子径5μmの電解銅粉を、熱硬化性樹脂としてゲルタイムが150℃で60～180秒であるレゾール型フェノール樹脂、沸点が140～180℃である溶剤を用い、表1の配合割合に従って三本ロールで混練して銅ペーストを得た。このようにして調製した銅ペーストを、住友ベークライト(株)製紙基材フェノール樹脂基板PLC-2147RH(板厚1.6mm)の0.4mmφのスルーホールにスクリーン印刷法によって充填し、箱形熱風乾燥機によって室温から硬化温度の150℃までを30分間で温度上昇させ、この時間内で硬化を終了させた。

【0015】この試験片のスルーホール1穴あたりの導通性能を、抵抗値を測定することにより確認した。その後、260℃、5秒間ディップを5回行う半田耐熱試験、及び-65℃、30分→125℃、30分の熱衝撃試験(1000サイクル)を行い、それぞれ初期の導通抵抗からの変化率を求めた。そして、この試験片のスルーホール内部を観察し銅ペーストにクラック、ボイド、フクレが生じていないかを確認した。

【0016】

【表1】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
配 合 量 (重 量 部)	銅 粉	100	100	100	100	100	100
	多価フェノールモノマー	5	5	5	5	5	5
	イミダゾール化合物	1	1	1	1	1	1
	反応性ゴムエラストマー	2	2	2	2	2	2
	溶融微細シリカ	2	2	2	2	2	2
	フェノール樹脂 1	15					
	2		15		15	15	15
	3			15			
	溶 剤 1				30		
	2	30		15			
特 性	3		30	15			15
	4					30	
	初期抵抗値 (mΩ/穴)	15	12	14	—	17	19
	半田耐熱後変化率 (%)	16	18	17	—	50	80
	熱衝撃後の変化率 (%)	20	25	23	—	78	95
	クラック	無	無	無	—	—	無
	ボイド	無	無	無	—	—	有
	フクレ	無	無	無	—	有	無

フェノール樹脂 1：150℃におけるゲルタイム60秒のレゾール型フェノール樹脂
 2：150℃におけるゲルタイム120秒のレゾール型フェノール樹脂
 3：150℃におけるゲルタイム180秒のレゾール型フェノール樹脂
 溶 剤 1：エチレングリコールモノメチルエーテル (沸点124℃)
 2：プロピレングリコールモノプロピルエーテル (沸点150℃)
 3：エチレングリコールモノブチルエーテル (沸点171℃)
 4：ジエチレングリコールモノメチルエーテル (沸点194℃)
 熱衝撃後の変化率：熱衝撃試験1000サイクル後の変化率

【0017】比較例1で得られた銅ペーストは、溶剤の沸点が低いため、スクリーン印刷中に銅ペーストが乾燥し、初期を除き印刷が不可能となった。

【0018】

【発明の効果】本発明における銅ペーストは紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布基材エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板に設けたスルーホール部分にスクリーン印刷で埋め込み後、加熱・硬化することによ

り、スルーホール部分の良好な導電性を与え、経時変化が極めて少なく、特にバインダー樹脂の硬化による粘度上昇と溶剤の揮発速度のバランスを最適化することにより、小径穴内への埋め込み性、低滲み性、低版乾き性等の印刷作業性を向上し、スルーホール内のペーストが造る形状においてクラック、ボイド、フクレがない信頼性の高い導電性銅ペースト組成物を与える。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 5/24

H05K 1/09

識別記号

PQW

庁内整理番号

FI

C09D 5/24

H05K 1/09

技術表示箇所

PQW

A

D